

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC879 U.S. PTO
09/988139
11/19/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-126099

出 願 人

Applicant(s):

大日精化工業株式会社

2001年11月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3096509

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN010419

【提出日】 平成13年 4月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 04/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

【氏名】 滝沢 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

【氏名】 杉戸 善文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

【氏名】 小熊 尚実

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

【氏名】 土居 誠司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

【氏名】 吉川 幸男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町 1 - 7 - 6 大日精化工業株式会社内

【氏名】 中村 道衛

【特許出願人】

【識別番号】 000002820

【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012561

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用固体高分子電解質構成物及びそれを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高濃度電解質媒体を吸収して固定化する電解質固定化成分が、電解質媒体に不溶性の親電解質媒体性（以下では親媒性と称する）重合体であり、上記重合体からなるシートが補強性支持体として織布、不織布又は多孔質フィルムで支持されてなることを特徴とする電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 2】 電解質媒体に不溶性の親媒性重合体が、電解質媒体に不溶性の親媒性重合体鎖のみからなる重合体、架橋親媒性重合体鎖のみからなる重合体、疎電解質媒体性（以下では疎媒性と称する）重合体鎖（A：ハードセグメント）と親媒性重合体鎖（B：親媒性セグメント）からなるブロック共重合体及びグラフト共重合体から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 3】 ブロック共重合体が A-B-A 型であり、上記親媒性セグメントはその主鎖の炭素原子に-S-結合あるいは-C-結合を介してカルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン基及びポリエチレングリコール鎖から選ばれる少なくとも 1 種の親媒性基が結合したものである請求項 2 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 4】 グラフト共重合体は、 α 、 β -エチレン系不飽和基を有する疎媒性重合体鎖（ハードセグメント）と α 、 β -エチレン系不飽和基を有する親媒性重合体鎖からなる請求項 2 に記載の電池用固体高分子電解性構成物。

【請求項 5】 疎媒性重合体鎖がポリスチレン、ポリエチレン及びポリプロピレンから選ばれる少なくとも 1 種の重量平均分子量が 10,000～500,000 の重合体鎖で、親媒性重合体鎖が重量平均分子量が 10,000～300,000 の上記の親媒性基が結合した共役ジエン重合体鎖であり、重合体中の上記疎媒性重合体鎖の含有量が 0.5～70 重量%である請求項 3 に記載の電池用固体高分子電解性構成物。

【請求項 6】 疎媒性重合体鎖が、末端に α 、 β -エチレン系不飽和基を有する、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル及びポ

リ（メタ）アクリルエステルから選ばれた少なくとも１種の重量平均分子量が 3, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 の重合体鎖であり、重合体中の上記疎媒性重合体鎖の含有量が 0. 5 ~ 7 0 重量％である請求項 4 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 7】 上記親媒性重合体が、ポリアクリル酸、ポリ N - ビニルアセトアミド又はポリアクリルアミドを主成分とする請求項 1 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 8】 上記親媒性重合体を平均粒子径が 1 0 0 μ m 以下の粒子として使用する請求項 1 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 9】 補強性支持体がポリエチレン及び／又はポリプロピレン製である請求項 1 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 1 0】 補強性支持体は、厚さが 5 ~ 1 2 0 0 μ m、開口率が 9 5 ~ 1 0 % である請求項 1 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 1 1】 更に親媒性重合体に対して 1 ~ 8 5 重量％の疎媒性エラストマーを含む請求項 1 に記載の電池用固体高分子電解質構成物。

【請求項 1 2】 電解質溶液として高濃度電解質溶液を吸収させた請求項 1 に記載の固体高分子電解質構成物を使用することを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の小型化が可能で、電解質媒体を吸収及び固定する耐久性、安全性に優れた電池用固体高分子電解質構成物及びそれを用いた電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来から、電池は、液状の電解質溶液を容器に格納されて構成されているが、その電解質溶液を長期的に安全に格納するためには容器を頑丈にする必要があり、その結果、電池を薄型にすることは困難であった。

近年、携帯電話等の普及により電池の小型化に対する要求は強く、電解質溶液を固体高分子に吸収及び固定する方法が盛んに検討されている。これは、固体高

分子に電解質溶液を吸収させ、膨潤ゲル体を形成させて電解質溶液を固定化し、それによって電解質溶液の漏洩を防ぎ、安全性を向上させ、更に形状の自由性が高いことから電池の薄型化も可能であり、更には大面積化により高出力が期待されるからである。従来の固体高分子を用いる主な方法としては、電解質溶液と重合性単量体との混合液を不織布に吸収させ、該単量体を重合する「in situ 重合」方法が代表的である。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従来の電解質溶液と重合性単量体との混合液を不織布に吸収させた後に重合する「in situ 重合」法は、生成する重合体の量が該混合液を吸収する不織布の性質に依存するために、電解質溶液の粘度は低く、不織布は目付け量が多く、厚さが薄いこと（小型化のため）が必要であるが、目付け量や厚さには限界がある。又、電極と固体電解質とをそれらの界面で完全に接触させることは困難な場合が多い。

本発明の目的は、上記従来の問題を解決し、電極のデントラントに耐え、均質で薄く、強度に優れたフィルム状の、電池用の電解質溶液の吸収及び固定化材を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、高濃度電解質溶液及び高濃度電解質媒体を吸収して固定化する電解質固定化成分とから構成され、電解質固定化成分は、電解質媒体に不溶性の親媒性重合体からなるシート（以下では固体高分子電解質シートと称することがある。）が補強性支持体として織布、不織布又は多孔質フィルムで支持されてなることを特徴とする電池用固体高分子電解質構成物が提供される。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明の電池用の高濃度電解質媒体を吸収して固定化する電解質媒体固定化成分は、親媒性重合体又はこれと疎媒性重合体との混合物からなるシートを強度と

開口率の大きい織布、不織布又は多孔質フィルムで補強することによって、薄くて十分な機械的強度を有する固体高分子シートとしたことが特徴である。

【 0 0 0 6 】

電池の電解質媒体としては、水系と非水系に分けることができる。水系の媒体に親和性のある官能基（親媒性基）としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、スルホ基、アミノ基、アセトアミド基又は酸アミド基及び／又はそれらの塩等が挙げられる。非水系の媒体に親和性のある官能基（親媒性基）としては、例えば、エステル基、エーテル基等が挙げられる。エーテル基としては、例えば、エチレングリコールやプロピレングリコールの単独重合体及び／又は共重合の形で重合体鎖に結合したものが挙げられる。これらの親媒基の組み合わせは電解質の溶媒によって異なり、最適なものを選択する。

【 0 0 0 7 】

電解質固定化成分の親媒性重合体は、電池用電解質媒体に親和性のある重合体であり、電解質の媒体によって上記のいずれかの親媒性基を有する重合体である。又、この重合体は電解質媒体を吸収して固定化するために電解質媒体に不溶性であることが必要であり、本質的に不溶性であるか、架橋又は疑似架橋した重合体である。

【 0 0 0 8 】

架橋には化学結合方式と物理的方式があり、これらのいずれか、場合によっては両方による架橋であっても良い。化学的架橋方式には、多官能基含有単量体を共重合させて重合によって架橋構造を重合体鎖に導入する方法や重合体鎖に導入した反応性基と架橋剤とを反応させて使用時に架橋（後架橋）させる方法等があり、物理的方式としては、同種セグメントの凝集相、結晶相を疑似架橋点とするいわゆる疑似架橋と言われているものを利用する方法がある。

【 0 0 0 9 】

重合によって重合体鎖に架橋構造を導入するために使用される多官能基含有単量体としては、例えば、ジビニルビフェニル、ジビニルベンゼン、（ポリ）エチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールのジ（メタ）アクリレート、N、N′-メチレンビスアクリルアミド、1，3-ブタ

ンジオールアクリレート、1, 4-ブタンジオールアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエルスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられるが、特に限定されない。

【0010】

後架橋のために重合体鎖に導入される反応性基としては、例えば、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。これらの反応性基を利用して架橋する場合には、通常、これらの反応性基と反応する官能基を有する架橋剤が使用される。反応性基及び架橋剤は特に限定されない。架橋に際しては、エネルギー源として熱、紫外線、電子線、放射線等を用いることができるが、特に限定されない。

【0011】

本発明で使用する親媒性重合体を物理的架橋させるためには、重合体鎖中に親媒性重合体鎖セグメントとともに、疑似架橋点を形成する疎媒性の重合体鎖セグメントを導入する。このようなセグメントを分子鎖中に結合させる様式としては、ブロック型（両セグメントがともに主鎖中に存在する）とグラフト型（一方のセグメントが主鎖を形成し、他方のセグメント主鎖に側鎖として結合する）とがある。これらの親媒性重合体鎖セグメントと疎媒性重合体鎖セグメントとを有する重合体は、親媒性重合体鎖セグメントの良溶媒に溶解させることによって微粒子状に分散でき、又、疎媒性重合体鎖セグメントの存在は混合する疎媒性重合体への親和性を向上させることができる。

【0012】

よく知られているブロック型の重合体は、ともに疎媒性重合体鎖セグメントからなるポリブタジエン等の共役ジエン系重合体セグメント（ソフトセグメント）（B）とポリスチレンセグメント等（ハードセグメント）（A）からなるブロック共重合体であり、ポリスチレンセグメント等はそのガラス転移温度以下の温度では分子鎖は凝集状態にあり、疑似架橋点を形成している。このようなブロック共重合体は、例えば、工業材料、第24巻、第12号（1976）「特集熱可塑

性エラストマー」や石油学会誌、第18巻、565頁(1975)等において公知であるように、それらのセグメント結合様式は、ABで示されるテレーブロック (tele-block) 型共重合体、ABA、BABや $(AB)_n$ で示されるマルチブロック (Multi-block) 型共重合体及びX- (AB又はBA) $_n$ ($n \geq 3$)で示される星型(ラジアル)ブロック共重合体がある。ハードセグメントの重量平均分子量は、通常、10,000~500,000程度であり、共役ジエン系重合体セグメントの重量平均分子量は通常、10,000~300,000程度である。

【0013】

本発明で使用するブロック共重合体は、(ハードセグメント)-(不飽和基含有ソフトセグメント)-(ハードセグメント)のABA型のブロック共重合体の不飽和基含有ソフトセグメントに親媒性基を導入したものである。このブロック共重合体には(ハードセグメント)-(不飽和基含有ソフトセグメント)型ブロック共重合体が混入していても良い。

ブロック共重合体としては、上記のポリスチレンセグメントと共役ジエン系重合体セグメントからなるABAを最小単位とするABA型のブロック共重合体が好ましく使用できる。これ以外には、ハードセグメントとして、ポリエチレンやポリプロピレンの重合体鎖を有し、共役ジエン系重合体セグメントとしては、ポリブタジエン以外にポリイソプレン、ポリクロロプレン等の共役ジエン系単量体の重合体鎖を有するブロック共重合体が挙げられる。

これらのブロック共重合体のハードセグメントは、電解質溶液に溶解せず、結晶化あるいは凝集してマイクロドメイン構造を形成し、架橋点の役割をはたし、耐薬品性、例えば、代表的な電解質の希硫酸、熱濃厚水酸化カリウム水溶液、塩化カリウム水溶液等に対して極めて高い安定性を有している。

【0014】

上記の不飽和基含有セグメントへの親媒基の導入方法としては、不飽和基(二重結合)への、例えば、メルカプト基を1個を有する親媒性化合物、酸性亜硫酸ソーダ、無水マレイン酸等の付加反応が挙げられる。

メルカプトを有する化合物としては、例えば、チオグリコール酸、チオ乳酸、

チオリンゴ酸、チオ琥珀酸、チオサルチル酸、メルカプトプロパンスルホン酸、チオエタノールアミン、チオグリコール、チオグリセリン、無水マレイン酸、酸性亜硫酸ソーダ等が挙げられる。これらの化合物は不飽和基含有セグメントの主鎖の炭素原子に－S－結合或いは－C－結合を介して結合し、該セグメントに親媒基が導入される。

【0015】

親媒基としては、例えば、カルボキシ基、エステル基、水酸基、スルホ基、アミノ基、エーテル基、アセトアミド基等が挙げられる。エーテル基は、ポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖の導入によるが、これらの導入は、不飽和基含有セグメントに導入した水酸基及び／又はカルボン酸基にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドを付加重合させるか、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールやポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール共重合体等を重量平均分子量が200～10,000となる範囲で連結させても良い。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールあるいはこれらの共重合体の末端の水酸基はアルキルエーテル（アルキル基の炭素数は1～18程度）、アルキルエステル（アルキル基の炭素数は1～18程度）化してもよい。これらの親媒体基は、1種でも2種以上であっても良い。又、エステル加水分解等によって親媒基を発現させても良い。親媒基の組み合わせは電解質の溶媒によって異なり、水系の溶媒又は非水系の溶媒に応じて、これらの溶媒を吸収するように親媒基の種類及びその量を決定する。

【0016】

本発明で使用するブロック共重合体中のハードセグメントの含有量は、0.5～70重量%の範囲、好ましくは1.0～50重量%の範囲である。0.5重量%未満では架橋作用が発現せず、70重量%を超えると膨潤度が小さく（電解質溶液の吸収が少なく）使用できない。基本的な合成方法は本出願人が開示した特願昭54-135836号に示してある。親媒基の導入数は、親媒基の種類によって異なるが、上記の不飽和基含有重合体鎖セグメント中の不飽和基に対して10～100モル%である。

【0017】

疎媒性重合体鎖セグメント（ハードセグメント）と親媒性重合体鎖セグメントの他の結合様式はグラフト型であり、例えば、重量平均分子量が3,000～20,000のポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル等の末端に α , β -エチレン系不飽和基を有するハードセグメントの末端に α , β -エチレン系不飽和基を有する親媒性重合体鎖がグラフトしたものが好ましいものとして挙げられる。重量平均分子量が3,000以下では架橋作用を示さず、20,000を超えるとグラフト共重合が困難となる。このハードセグメントは、ブロック型重合体におけると同様に、結晶化あるいは凝集してマイクロドメインを形成し、電解質溶液を吸収して膨潤する際の架橋点の役割をする。

【0018】

親媒性重合体鎖としては、重合体鎖中に親媒性基を有する単量体単位、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸、（メタ）スチレンスルホン酸、2-アクリロイルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、ビニルスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホサキシネート等のアルカリ金属塩、N-ビニルアセトアミド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等を含む重合体及び共重合体；（メタ）アクリロイル基を有するポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1,000程度）、（メタ）アクリロイル基を有するポリプロピレングリコール（重量平均分子量200～1,000程度）、（メタ）アクリロイル基を有するポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール（重量平均分子量200～1,000程度）共重合体及びこれらの水酸基をアルキルエーテル（アルキル基の炭素数1～18程度）結合あるいはアルキルエステル（アルキル基の炭素数1～18程度）で親媒化したもの等が挙げられる。これらの中では、非水系媒体においてイオンを移送するのにポリエチレングリコール類形が重要であって、それ単独あるいはポリプロピレングリコール類と共重合体させて親媒性重合体鎖セグメントの非晶化を行ったものが好ましい。

【 0 0 1 9 】

親媒体性重合体鎖は電解質の溶媒によって適したものを適宜選択すればよい。水系媒体（溶媒）あるいは非水系媒体を吸収するような組成の重合体を調製することができる。グラフト型の重合体においてもハードセグメントの量は1～70重量の範囲が好ましく、1重量%未満では架橋作用が発現せず、70重量%を超えると膨潤度（電解質の吸収）が小さくなり使用が困難である。好ましくは2.5～50重量%の範囲である。上記の如きグラフト型重合体の基本的な合成方法は、本出願人が開示した特願平2-265909号に示してある。

【 0 0 2 0 】

更に、電解質固定化成分の親媒性重合体としては、親水性重合体を架橋したもの（いわゆる吸水性重合体）も使用することができる。吸水性重合体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体、デンプン-スチレンスルホン酸グラフト共重合体、デンプン-ビニルスルホン酸グラフト共重合体、デンプン-アクリルアミド共重合体等のデンプン系グラフト共重合体；セルロース-アクリロニトリルグラフト共重合体、セルロース-スチレンスルホン酸グラフト共重合体、カルボキシメチルセルロースの架橋体等のセルソース系誘導体；ヒアルロン酸、アガロース、コラーゲン、ポリビニルアルコール架橋重合体、ポリビニルアルコール吸水ゲル凍結解凍エラストマー等ポリビニルアルコール誘導体；ポリアクリル酸架橋重合体、アクリル酸ナトリウム-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル系重合体ケン化物、ヒドロキシエチルメタクリレートポリマー、無水マレイン酸系（共）重合体、ビニルピロリドン系（共）重合体、ポリエチレングリコール・ジアクリレート架橋重合体、ポリプロピレングリコール・ジアクリレート架橋重合体、エステル系ポリマー、アミド系ポリマー、ポリN, N'-ジメチルアクリルアミド、ポリ（N-ビニルアセトアミド）およびこれらの架橋体等が挙げられる。これらの吸水性重合体は電解質溶液を吸収することができ、これらは非水媒体中に疎媒性重合体で分散させたものを用いて後述の支持補強体に固着させることができる。

【 0 0 2 1 】

上記以外にも、電解質媒体が水系であるカドミウム－ニッケル電池やニッケル－水素二次電池においては、アクリル酸（塩）、アクリルアミド等を主成分とする共重合体で、重量平均分子量が5万～100万の未架橋重合体も使用することができる。

又、電解質媒体が非水系である代表的なりチウム電池においては、上記単量体成分の他に通常の重合性不飽和基を有するエステル系単量体を共重合させた重合体を用いることができる。エステル系単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－*n*－ブチル、（メタ）アクリル酸－イソブチル、（メタ）アクリル酸－*tert*－ブチル、（メタ）アクリル酸ラウロイル、（メタ）アクリル酸ステアリル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。電解質溶液を吸収及して膨潤した重合体を強固にするために、少量の前記の多官能性単量体を共重合して架橋させてもよい。

【0022】

不飽和基への付加反応及び重合用の触媒としては、従来公知のラジカル重合開始剤がいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノバレリク酸、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、過流酸アンモニウム及びそのアルカリ塩、過酸化水素等が挙げられる。又、これらの存在下に又は不存在下に紫外線、電子線、放射線の照射あるいは加熱も可能である。

【0023】

本発明における電解質固定化成分が吸収して固定化する電解質の媒体としては、例えば、水、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 γ －ブチロラクトン、メチルフォルナート、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、*N*－メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1，2－ジメトキシエタン等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0024】

電解質媒体水系媒体のときは、媒体はイオン性親媒基を含有することが好ましく、非水の媒体の場合は、アルカリイオンの移送に係るポリエチレンオキサイド鎖を含有させることが重要である。

電解質固定化成分に吸収させる電解質媒体の量は、該成分に対して5～5,000重量%の範囲であり、好ましくは10～1,000重量%である。吸収量が5重量%未満では電気伝導度が不十分であり、1,000重量%を超えると膨潤ゲル（電解質媒体を吸収して膨潤した電解質固定化成分）の強度が脆弱となる。

【0025】

上記の電解質固定化成分は、通常、機械的に粉砕して粒子系を100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下にして使用される。100 μ mを超える粒子が存在すると薄膜を調製することが困難である。又、疎媒性重合体鎖セグメントを有する電解質固定化成分は、疎媒重合体への分散性が良いことが特徴であり、粒子径を容易に数100nm～10 μ mとすることができる。

【0026】

本発明の固体重合体電解質構成物は、上記の電解質固定化成分と補強支持体から構成される。

電解質固定化成分の成形性及び成形物の強度を上げるために、電解質固定化成分にエラストマー特性を有する疎媒性重合体を添加する。このような重合体は、天然物及び合成物のいずれでもよく、例えば、耐薬品性の、天然ゴム、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ブチルゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム等が挙げられる。上記共重合体はランダム、ブロックあるいはグラフトのいずれの結合様式の共重合体であってもよい。添加量は、電解質固定化成分に対して85重量%以下が好ましい。85重量%を超えると電気伝導度が小さく、電池としては使用することが困難である。スチレン系エラストマーの場合は、可塑剤として耐薬品性のあるプロセスオイルを添加して使用すること有効である。

【0027】

電解質固定化成分を補強するために、支持体として織布、不織布あるいは多孔質フィルムを用いることができる。

これらの材質は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニル等である。好ましくは、耐薬品に優れているポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルである。水系の媒体の場合には、親水化と媒体を安定化するためにスルホ基等を導入したものが好ましい。更にはポリアクリロニトリル繊維の表面を濃硫酸等で加水分解してカルボン酸基を導入したのもでも良い。処理は繊維の表面のみで十分である。

【 0 0 2 8 】

織布、不織布、多孔質フィルムは、厚さが $1 \sim 1,200 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは $2 \sim 400 \mu\text{m}$ である。 $1 \mu\text{m}$ 未満ではこれらの調製が困難であり、 $1,200 \mu\text{m}$ を超えると目的の薄い固体電解層を形成することは困難である。又、不織布の開口率は $95 \sim 10\%$ の範囲が好ましい。開口率が 95% を超えると補強効果が小さく、 10% 未満では電気電導性が著しく小さくなる。織布の織り方は特に制限されず、例えば、平織(plain)、綾織(twilled)、平畳織(plain dutch)、綾畳織(twilled dutch)等のいずれでも良い。

【 0 0 2 9 】

電解質固定化成分を補強支持体へ固着する方法としては、例えば、(1)塗液（電解質固定化成分の分散溶液）の中に補強支持体を含浸し、マングル等で絞り、乾燥する方法、(2)補強支持体に塗液をグラビア、コンマコータ、リバースコータ、ブレードコータ等を用いてコーティングする方法、(3)電解質固定化成分を公知の方法で製膜し、これを補強支持体に貼付（例えば、キャストフィルムを熱ロールあるいはプレスで圧着する）する方法等が挙げられる。

場合によっては、補強支持体に塗液を塗布した後、これを貧溶媒に投入して電解質固定化成分を多孔化し、乾燥する方法を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明の固体重合体電解質構成物に電解質溶媒を吸収させるに際しては、例えば、補強支持体で補強された固体重合体ゲルシートで吸収させる方法、電解質固定化成分の溶液に電解質媒体等を入れ、乾燥して電解質媒体等を吸収した固体重合体ゲルシートを調製する方法等が挙げられるが、特に限定されない。

又、場合によっては電池の電極に支持体を貼付し、これを電解質固定化成分の溶液に浸漬或いは該溶液を塗布することもできる。この方法は、電極と固体重合体ゲルシートとの界面（インターフェース）での相互の接触を良好にする効果があり、好ましいものである。

【 0 0 3 1 】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」又は「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【 0 0 3 2 】

電解質固定化成分例 1（ブロック型共重合体 1）

特願昭 5 4 - 1 3 5 8 3 6 号に記載の方法に従ってポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンからなるブロック共重合体（ポリスチレン含有量 4 0 %、重量平均分子量 1 5 万）のポリブタジエン部位にチオグリコール酸カリを 9 5 % モル付加した電解質固定化成分を調製した。

トルエン／シクロヘキサン／MEK（3 5／3 5／3 0：重量比）の混合溶媒と上記の共重合体を混合し、固形分を 2 5 % に調整した。この溶液中の上記共重合体の平均分散粒子径は、光散乱法（コールタ社製 N 4 タイプ）で測定（以下も同様。）した結果約 1 0 0 n m の単分散体であった。乾物の脱イオン水に対する膨潤度は 1 0 0 倍であった。

【 0 0 3 3 】

電解質固定化成分例 2（ブロック型共重合体 2）

上記同様にしてポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンからなるブロック共重合体（ポリスチレン含有量 3 0 %、重量平均分子量 1 0 万）のポリブタジエン部位にチオグリコールを 9 0 % モル付加し、この水酸基にエチレンオキドを平均 7 モルを付加して電解質固定化成分を調製した。これをトルエン／シクロヘキサン／MEK（3 5／3 5／3 0：重量比）の混合溶媒と混合し、固形分 2 0 % に調整した。この溶液中の上記共重合体の平均分散粒径は、約 2 0 0 n m であった。

【 0 0 3 4 】

電解質固定化成分例 3 (グラフト型共重合体)

アクリル酸カリウム／分子量約 3 0 0 のポリエチレングリコールモノメタアクリレート／メタアクリロイル基を有すポリスチレン (分子量約 6 0 0 0) [7 0 / 3 0 / 2 0 %] からなるメタクリレート系共重合体をメチルエチルケトン／シクロヘキサン (6 0 / 4 0 : 重量比) 混合溶媒と混合し、固形分を 5 0 % に調整した。この溶液中の上記共重合体の平均分散粒径は、約 3 0 0 n m の単分散体であった。乾物の脱イオン水に対する膨潤度は 3 0 倍であった。

【0 0 3 5】

電解質固定化成分例 4 (架橋アクリル酸カリウム系共重合体)

アクリル酸カリウム／N, N' -メチレンビスアクリルアミド (9 9 . 5 / 0 . 5 %) からなる架橋重合体をラジカル重合により調製した。水可溶性成分は 2 0 % であった。この重合体の脱イオン水に対する膨潤度は 2 0 0 倍であった。

【0 0 3 6】

電解質固定化成分例 5 (架橋イソブチレン-マレイン酸カリウム共重合体)

市販の架橋イソブチレン／マレイン酸カリウム (イソブチレン／マレイン酸カリウム = 1 / 1 : モル比)。その脱イオン水に対する膨潤度は 3 2 0 倍であった。

【0 0 3 7】

電解質固定化成分例 6 (架橋ポリ N -ビニルアセトアミド)

ラジカル重合により架橋ポリ N -ビニルアセトアミドを得た。この乾物の脱イオン水に対する膨潤度は 2 5 倍であった。

【0 0 3 8】

電解質固定化成分 7 (大粒径架橋ポリアクリル酸ナトリウム)

逆相重合法で調製した平均粒径が 2 0 0 μ m のポリアクリル酸ナトリウム (水可溶成分は 3 0 %) の脱イオン水に対する膨潤度は 1 0 0 0 倍であった。

【0 0 3 9】

(膜の調整)

(1) ポリプロピレン製織布 (厚さ 0 . 1 2 2 m m、目付量 3 3 g / m²、糸の太さ 0 . 0 8 0 m m。オープニング径 : 0 . 0 9 8 m m) の表面をスルホン化し

た（処理量（繊維重量に対する添加量）1. 5 %）。

（2）厚さ0. 0 8 1 mm、目付量4 5 g / m²のポリアクリロニトリルからなる不織布を硫酸処理し、繊維表面を加水分解したもののカリウム塩（処理量4 0 %）（不織布（A））。

（2）不織布（ポリプロピレン繊維：、厚さ0. 1 mm、目付量3 3 g / m²、気密度3 s e c / リットル）の表面をスルホン化した（処理量0. 8 %）（不織布（B））。

【0 0 4 0】

（評価方法）

（1）膜の強度

1 5 mm幅のフィルムを用い、2 0 ℃ 6 0 % R Hの環境下で強度測定機（東洋精機製社製ストログラフE - L）で引張り速度1 0 0 mm / 分で引張り強度を測定した。測定は各サンプルともそれぞれ1 0 回行い、その平均値を測定データとした。

（2）吸水量（%）及び膨潤度（倍）

サンプルフィルム（初期重量 W_0 ）を所定の溶液に室温で2 4 時間浸漬した後取り出し、表面を拭いた時の重量（ W_1 ）を求め、下記式で計算する。

$$\text{吸水量 (\%)} = [1 - (W_1 / W_0)] \times 100$$

$$\text{膨潤度 (倍)} = W_1 / W_0$$

【0 0 4 1】

（3）電気伝導度

2 5 ℃で各溶液（脱イオン水、1 0 % K C l 水溶液）にフィルムを2 4 時間浸漬した後取り出し、2 枚の1 c m²の白金プレートで挟み、6 Vの電圧を掛けた時の電流より算出した。

吸収量は各溶液（脱イオン水、1 0 % K C l 水溶液）にフィルムを2 4 時間浸漬し重量変化より算出した。

（4）表面状態

織布又は不織布塗布後の状態を目視で観察し、以下の基準で表示する。◎：極めて平滑 均一である

○：平滑で均一良好

×：凸凹があり、塗布が困難

【 0 0 4 2 】

実施例 1

固体高分子電解質シートー 1

電解質固定化成分例 1 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体（スチレン 3 0 %、重量平均分子量 1 0 万。以下も同様） / 芳香族系プロセスオイルを 6 4 / 2 1 / 1 5 の重量比率でトルエンと混合し、固形分を 2 0 % に調整し、塗布液を得た。

上記の織布の両面に上記塗液を塗布し、8 0 °C で 2 4 時間乾燥すると 0 . 1 1 m m のの固体高分子シートが得られた（塗布量 = 1 0 0 g / m² : 乾燥基準。以下も同様。）。

【 0 0 4 3 】

実施例 2

固体高分子電解質シートー 2

電解質固定化成分例 3 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体を 7 5 / 2 5 の重量比率でトルエンと混合し、固形分を 2 0 % に調整し塗布液を得た。

上記の織布の両面に該塗液を塗布し、8 0 °C で 2 4 時間乾燥すると 0 . 1 5 m m の固体高分子シートが得られた（塗布量 = 1 0 0 g / m²）。

【 0 0 4 4 】

実施例 3

固体高分子電解質シートー 3

電解質固定化成分例 4 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体を 5 0 / 5 0 の重量比率でトルエンと混合し、固形分を 2 0 % に調整して塗布液を得た。

上記の織布の両面に該塗液塗布し、8 0 °C で 2 4 時間乾燥すると 0 . 2 m m のの固体高分子シートが得られた（塗布量 = 1 0 0 g / m²）。

【 0 0 4 5 】

実施例 4

固体高分子電解質シート - 4

電解質固定化成分例 4 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体を 70 / 30 の重量比率でトルエンにダイノミルで分散させ、固形分を 20 % に調整し、塗布液を得た。塗布液中の上記共重合体の平均分散粒径は約 30 μm の多分散体であった。

上記の織布の両面に該塗液を塗布し、80℃で24時間乾燥すると0.2mmの固体高分子シートが得られた（塗布量 = 100 g / m^2 ）。

【0046】

実施例 5

固体高分子電解質シート - 5

電解質固体化成分例 5 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体を 70 / 30 の重量比率でテトラヒドロフランにダイノミルで分散させ、固形分を 30 % に調整して塗布液とした。塗布液中の上記共重合体の平均分散粒径は約 25 μm の多分散体であった。

上記の織布の両面に該塗液を塗布し、80℃で24時間乾燥すると0.12mmの固体高分子シートが得られた（塗布量 = 100 g / m^2 ）。

【0047】

実施例 6

固体高分子電解質シート - 6

電解質固体化成分例 6 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体を 90 / 10 の重量比率でテトラヒドロフランにダイノミルで分散さ、固形分を 30 % に調整して塗布液を得た。塗布液中の上記共重合体の平均分散粒径は約 35 μm の多分散体であった。

上記の織布の両面に該塗液を塗布し、80℃で24時間乾燥すると0.12mmの固体高分子シートが得られた（塗布量 = 100 g / m^2 ）。

【0048】

実施例 7

固体高分子電解質シート - 7

電解質固体化成分例 1 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体 / 芳香族系プロセスオイルを 6 4 / 2 1 / 1 5 の重量比率でトルエンと混合し、固形分で 2 0 % に調整して塗布液を得た。

上記の不織布 (A) の両面に該塗液塗布し、8 0 °C で 2 4 時間乾燥すると 0 . 9 m m の固体高分子シートが得られた (塗布量 4 0 g / m²) 。

【 0 0 4 9 】

実施例 8

固体高分子電解質シートー 8

電解質固体化成分例 1 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体 / 芳香族系プロセスオイル = 6 4 / 2 1 / 1 5 の重量比率でトルエンと混合し、固形分を 2 0 % に調整して塗布液を得た。

上記の不織布 (B) の両面に該塗液を塗布し、8 0 °C で 2 4 時間乾燥すると 0 . 1 2 m m の固体高分子シートが得られた (塗布量 = 4 5 g / m²) 。

【 0 0 5 0 】

実施例 9

固体高分子電解質シートー 9

電解質固体化成分例 2 / ポリスチレンーポリブタジエン系ブロック共重合体 / 過塩素酸リチウム / エチレンカーボネート / プロピレンカーボネートを 1 / 0 . 5 / 1 / 1 0 / 1 0 の重量比率でテトラヒドロフランと混合し、固形分を 2 0 % に調整して塗布液を得た。

上記の不織布 (A) の両面に該塗液を塗布し、6 0 °C で 4 8 時間乾燥すると 0 . 1 2 m m の固体高分子シートが得られた。このシートはイオン伝導度が 2 . 0 × 1 0⁻³ S / c m であり、リチウム電池に利用できるものである。

【 0 0 5 1 】

比較例 1

実施例 1 の織布を除いた厚さ 1 0 0 μ m のキャストフィルムを調製した。

【 0 0 5 2 】

比較例 2

固体高分子電解質シートー 1 0

電解質固体化成分例 7 / ポリスチレン-ポリブタジエン系ブロック共重合体を 70 / 30 の重量比率でトルエンダイノミルで分散させ、固形分を 30 % に調整して塗布液を得た。塗布液中の上記共重合体の平均分散粒径は、約 200 μm の多分散体であった。

上記の不織布 (B) の両面に該塗液を塗布し、80℃で 24 時間乾燥するとシートが得られた (塗布量 = 100 g / m²、厚さが不均一なので不正確)。

【0053】

各実施例及び比較例の膜について評価した結果を表 1 に示す。

表 1

	膜強度 (N/1.5cm)	KCl 含有時の 電気伝導度 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	10 % KCl 含有時の吸 水率 (%)	分散粒子径 (μm)	表面状態
実施例 1	78	40×10^{-4}	230	0.1	◎
実施例 2	80.5	33×10^{-4}	200	0.3	◎
実施例 3	101	80×10^{-4}	400	30	○
実施例 4	92	72×10^{-4}	350	25	○
実施例 5	70	35×10^{-4}	270	35	○
実施例 6	15	48×10^{-4}	300	0.1	◎
実施例 7	25	20×10^{-4}	150	0.1	◎
比較例 1	2	57×10^{-4}	200	30	◎
比較例 2	100	0.1×10^{-4} (測定のはらつき大)	350	200	×

【0054】

【発明の効果】

以上説明した本発明によれば、電解質固定化成分を補強支持体で補強すること

によって電解質固定化成分の膜強度が向上し、より薄膜化できるとともに、電解質溶液を吸収する際の膜の体積が増加する方向が、断面方向即ち電極面に伸びるために電極と膜との接触が確実、強固なものとなる。特に織布は開口面積が大きい割合に強度があり、電気伝導度の低下小さく、更に粒径の大きい電解質固定化成分も使用できる利点がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の問題を解決し、電極のデントラントに耐え、均質で薄く、強度に優れたフィルム状の、電池用の電解質溶液の吸収及び固定化材を提供すること。

【解決手段】 高濃度電解質媒体を吸収して固定化する電解質固定化成分が、電解質媒体に不溶性の親媒性重合体であり、上記重合体からなるシートが補強性支持体として織布、不織布又は多孔質フィルムで支持されてなることを特徴とする電池用固体高分子電解質構成物。

【選択図】 なし

特 2001-126099

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002820]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

氏 名 大日精化工業株式会社